






Method for selective hydrogenation of ethylene unsaturated double bonds in polymerizates

Publication number: CN1280587
Publication date: 2001-01-17
Inventor: LEUBE H F (DE); SCHMIDT-THUMES J (DE); ZELLER E (DE)
Applicant: BASF AG (DE)
Classification:
 - international: **C08C19/02; C08F8/04; C08C19/00; C08F8/00;** (IPC1-7): C08F8/04; C08C19/02
 - European: C08C19/02; C08F8/04
Application number: CN19988011766 19981130
Priority number(s): DE19971053302 19971201

Also published as:

 WO9928357 (A1)
 EP1036098 (A1)
 US6403727 (B1)
 EP1036098 (A0)
 DE19753302 (A1)

[more >>](#)

[Report a data error here](#)

Abstract not available for CN1280587

Abstract of corresponding document: **DE19753302**

The invention relates to a method for selective hydrogenation of ethylene unsaturated double bonds in polymerizates (P), whereby the polymerizates (P) are reacted with hydrogen in the presence of at least one hydrogenating catalyst, said catalyst being selected from salts and complex compounds of rhodium and/or ruthenium, in an aqueous dispersion of the polymerizates (P) that does not contain more than 20 volume percent of an organic solvent. The invention also relates to the hydrogenated polymerizate dispersions obtained according to the inventive method and to the polymerizates obtained from said polymerizate dispersions. In addition, the invention also relates to aqueous polymerizate dispersions containing polymers (P') which have the structure elements (I), (II) and (III) in accordance with claim 10 and have optional structure elements (IV) and/or (V) in accordance with claim 11.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08F 8/04

C08C 19/02

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 98811766.5

[43] 公开日 2001 年 1 月 17 日

[11] 公开号 CN 1280587A

[22] 申请日 1998.11.30 [21] 申请号 98811766.5

[30] 优先权

[32] 1997.12.1 [33] DE [31] 19753302.7

[86] 国际申请 PCT/EP98/07715 1998.11.30

[87] 国际公布 WO99/28357 德 1999.6.10

[85] 进入国家阶段日期 2000.6.1

[71] 申请人 巴斯福股份公司

地址 德国路德维希港

[72] 发明人 H·F·勒比 J·施米德-图默斯

E·塞勒

H·马斯

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事
务所

代理人 黄泽雄

权利要求书 2 页 说明书 18 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 聚合物中烯型不饱和双键的选择性氢化
工艺

[57] 摘要

一种选择性氢化聚合物 P 中烯型不饱和双键的工艺,涉及聚合物与氢气在选自铈和/钨的盐和配合物的至少一种氢化催化剂的存在下于有机溶剂含量不超过 20vol. % 的聚合物 P 水分散体中发生反应。此工艺可用于制备氢化聚合物分散体并从这些分散体得到聚合物。

也限定了包含有聚合物 P' 的聚合物水分散体,其包括权利要求 10 的结构单元 I、II 和 III,具备或不具备权利要求 11 的结构单元 IV 和/或 V。

ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种选择性氢化聚合物 P 中烯型不饱和双键的工艺, 聚合物 P 与氢气在至少一种选自铈和/钕的盐和配合物的氢化催化剂的存在下发生反应, 其包含在有机溶剂含量不超过 20vol.% 的聚合物 P 水分散体中进行氢化反应。

2. 权利要求 1 的工艺, 其中氢化反应催化剂包含至少一种钕的盐和/或配合物以及至少一种能与钕形成配位键的含磷化合物。

3. 权利要求 2 的工艺, 其中含磷化合物选择自结构式 PR_3 和 $R_2P-A-PR_2$ 的化合物, 其中基团 R 可以相同或不同并各自独立为烷基、环烷基、芳基、烷氧基、环烷氧基、芳氧基或氟, 而 A 为二价烃基。

4. 前述权利要求任意一项的工艺, 其中钕的用量为 1~1000ppm, 基于分散体的总重。

5. 前述权利要求任意一项的工艺, 其中反应在 20~250°C 以及氢气分压为 0.5~600bar 的条件下进行。

6. 前述权利要求任意一项的工艺, 其中分散体包含聚合物 P, 其主要由至少一种共扼二烯单体 (a) 和至少一种能与二烯共聚的单体 (b) 以及, 如果需要的话, 改性单体 (c) 构成。

7. 权利要求 6 的工艺, 其中聚合物 P 的基本构成是

2~95wt% 选自二烯和异戊二烯的单体 (a) 及

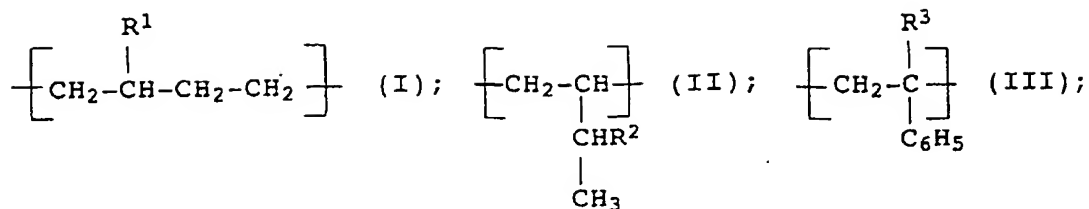
5~80wt% 选自苯乙烯、 α -甲基苯乙烯和丙烯腈的单体 (b),

单体 (a) 和 (b) 的百分比加在一起是 100wt%。

8. 权利要求 6 或 7 的工艺, 其中聚合物 P 最多含有 20wt% 的共聚型改性单体 (c), 基于单体 (a)、(b) 和 (c) 的总量。

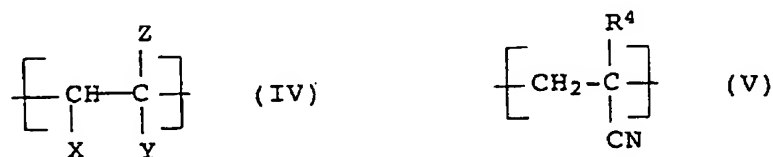
9. 可从前述权利要求任意一项的工艺得到的聚合物水分散体。

10. 一种聚合物水分散体, 包含主要由结构单元 I、II 和 III 构成的聚合物 P',



其中 R^1 、 R^2 和 R^3 独立为氢或甲基。

11. 权利要求 10 的聚合物水分散体, 其中聚合物 P' 进一步包含结构单元 IV 和/或 V



其中

X 选择自氢、 COOH 和 $\text{CH}_2\text{-COOH}$,

Y 选择自 COOH 、 CONH_2 和 CONHCH_2OH ,

Z 选择自氢和 CH_3 以及如果 $\text{X}=\text{H}$, 则也可能是 CH_2COOH , 或

如果 $\text{Z}=\text{H}$ 或甲基, X 和 Y 则为 $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{C}(\text{O})-$ 或 $\text{C}(\text{O})-\text{N}(\text{R})-\text{C}(\text{O})$,

其中 R 是氢、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ 烷基或芳基, 并且结构式 V 中的 R^4 是氢或甲基。

12. 一种聚合物, 可经由从权利要求 9~11 任意一项的聚合物水分散体中除去水份以及, 如果有的话, 溶剂而得到。

说明书

聚合物中烯型不饱和双键的选择性氢化工艺

本发明涉及一种在至少一种选自铑和/或钌盐及配合物的氢化催化剂的存在下经由聚合物与氢气发生反应，而选择性氢化聚合物中烯型不饱和双键的工艺。

烯型不饱和双键的氢化是含此类双键聚合物衍生化的重要方法。很多的这类聚合物都以工业化规模进行生产，例如丁二烯和/或异戊二烯基聚合物。这些聚合物中的烯型不饱和双键是光、氧和/或热作用下所发生的老化现象的起点。有赖于曝露程度，这种老化作用一般会对聚合物和/或聚合物制品的机械性能造成很大的破坏，并且也是出现极显眼且有害性变色现象的根源。双键氢化的目的是除去这种薄弱环节。而且从根本上讲，氢化可能会给出新型或者是另外而言只有借助非常复杂的方法才能制备的多种聚合物类型。

在研发聚合物氢化工艺的过程中，一个基本的考虑就是，聚合物的氢化受体可能不仅包括烯型不饱和双键而且还会有其它对氢化有活性的官能团。因此氢化工艺的特点一般必须是，对目标双键的选择性高。而且，氢化工艺一个固有的难点是，有可能生成能与残余双键发生反应的聚合物反应活性中间体，并且从而造成交联。

含有烯型不饱和双键的聚合物，其氢化方法基本上是已知的。有关这类方法的综述可参见 N. T. McManus 等 (J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys. C 35(2), 1995, 239-285)。所有所述方法的共通之处在于，反应在有机介质中进行。这包括溶解的聚合物在有机溶剂中在均匀溶解的催化剂的存在下发生均相反应，以及聚合物悬浮体在有机溶剂中在均匀溶解的催化剂的存在下发生异相反应，还有聚合物溶液和/或聚合物熔体在异相催化剂的存在下氢化。但是在氢化反应过程中经常能看到凝胶，这表明发生了交联反应。

EP-A 588 097 公开了丁二烯/丙烯腈基聚合物的氢化。在这类工艺

中，聚合物在基于分散体至少五倍量的有机溶剂中以水分散体的形式并且在钨催化剂的存在下发生反应。添加特定的添加剂以抑制交联聚合物的生成。此工艺的缺点是用到大量的溶剂。

研究的基本出发点就是，含烯型不饱和双键聚合物的催化氢化向水相反应体系的转变。比如，一些重要的工业级丁二烯聚合物以聚合物水分散体的形式有售。而且，制备过程中用到了溶剂，这可是一个不可忽视的成本因素。从工作场所安全以及环保的角度出发，也希望省掉溶剂。

本发明的一个目的是，提供一种选择性氢化聚合物中烯型不饱和双键的工艺，首先操作时无需使用大量的溶剂而且其次相较其它官能团的氢化以及交联反应而言，保证对烯型双键氢化反应的高度选择性。

已发现此目的可借助一种工艺而令人惊奇地得以实现，即聚合物在含有，如果有的话，少量有机溶剂的聚合物水分散体中在作为氢化催化剂的铑和/或钨化合物或其盐的存在下进行氢化。

因此本发明提供了一种选择性氢化聚合物 P 中烯型不饱和双键的工艺，即聚合物在至少一种选自铑和/或钨盐和配合物的氢化反应催化剂的存在下与氢气发生反应，其包含氢化反应在含有不超过 20vol.% 有机溶剂的水分散体中进行。

以前认为聚合物在水分散体中是无法氢化的。一般认为，对于成功氢化的聚合物必须以溶解或熔融的状态存在，或至少是处于溶胀状态，从而催化活性物质就可以进到反应部位，换句话说聚合物中的烯型不饱和双键处。疏水性聚合物在有机反应介质中自然而然地以溶解或者至少以溶胀状态存在，但在水或水反应体系中却不是这样。因此疏水性聚合物的氢化如所述，都是在有机介质中或在熔融状态下进行的。

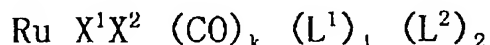
这种观点尤其得到 B. Cornils, Angew. Chem. 107, 1995, 1709-1711 的支持。此文献称，当起始物，这里的聚合物，在水中的溶解性不够时，并进而妨碍有机待处理物向水相中或向界面处传递时，对于待处理物是疏水相而催化剂处于水相的两相体系中的催化反应而言，是力所不能及的。另一方面，本发明所用的含钨和/或铑催化剂体

系在许多反应条件下似乎能至少是部分渗入聚合物相/水界面处或者是穿透过所述的界面。

在本发明工艺中，可用的氢化催化剂或催化剂前体是能在各自的反应条件下一即，氢气分压、反应温度、反应混合物 pH 值及任何存在的共配位体（起共配位体作用的无机或有机化合物）一能形成低分子活性氢化种的钌或铑的所有盐和/或配合物。

于此目的适用的铑和钌盐的例子是氢化物，氧化物，硫化物，硝酸盐，硫酸盐，卤化物如氯化物，羧酸盐如乙酸盐、丙酸盐、己酸盐和苯甲酸盐，磺酸盐及其复合盐，即阴离子不同的盐如氯氧化物。铑和/或钌配合物离子的盐也是适宜的，例如铑或钌含氧酸盐，卤钌酸盐和卤铑酸盐，特别是氯钌酸盐和氯铑酸盐，卤化铑和卤化钌、特别是氯化物的氨和水配合物，以及硝基钌酸盐。上述盐及配合物盐的例子是氯化钌(III)、亚硝酰氯化钌(III)、五氯水合钌(III)酸铵、六氨合氯化钌(II)和-(III)、二氯双(2,2'-二吡啶基)钌(II)、三(2,2'-二吡啶基)氯化钌(II)、五氨一氯合氯化钌(III)、五氯亚硝酰基钾钌(II)、氧化钌(IV)、四乙酸一氯合二钌(II, III)、六乙酸三水合- μ -氧合乙酸三钌(III)、氯化铑(III)、氢氧化铑(III)、硝酸铑(III)、硫酸铑(III)、五氯水合铑(III)酸铵、五氯铑(III)酸钾、六氯铑(III)酸钠、三氨三氯合铑(III)、三乙烯二氨合氯化铑(III)、乙酸铑(II)二聚体、六乙酸三水合- μ -氧合三铑(III)、氧化铑(IV)和六硝基铑酸(III)钾。铑和钌的中性配合物也同样适宜。提请注意的是，这里并没有明确划分钌或铑盐与类盐及中性配合物之间的界限，之所以细分只是为了便于归类。中性配合物的例子包括 2,4-戊二酮化铑和钌如三-2,4-戊二酮化钌(III)、二羧基-2,4-戊二酮化铑(I)、三-2,4-戊二酮化铑(III)、2,4-戊二酮化二乙烯铑(I)和 2,4-戊二酮化降冰片二烯基铑(I)，以及钌和铑的羧基配合物如十二羧基四铑、十六羧基铑、四羧基二- μ -氯化二铑(I)和十二羧基三钌。

带有有机磷基团的如下结构的钌配合物也是适宜的，



其中

X^1 及 X^2 独立为氢, 卤素、优选氯, 羧酸如乙酸、苯甲酸或己酸或者磺酸如苯酚磺酸的阴离子, 乙酰丙酮化物或者取代或未取代的苯基,

K 及 l 独立为 0、1 或 2, 满足 $k+l=1$ 或 2,

L^1 选自羰基、吡啶基、苄腈基、二苯基膦基、环烯烃基及 PR_3 结构的配位体, 其中

R 是烷基、烷氧基、环烷基、环烷氧基、未取代或取代的芳基, 优选苯基, 或者是芳氧基, 以及

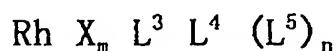
L^2 是 PR_3 和 $(L^2)_2$ 也可能是 $R_2P-A-PR_2$, 其中 R 如上定义而 A 是亚烷基或亚芳基。

在本文中, 烷基优选 1~12、特别是 1~4 个碳原子的线型或支化烷基, 比如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、2-丁基、异丁基、叔丁基、正己基、2-乙基己基和正癸基。烷氧基一般是 $C_1 \sim C_{12}$ 烷氧基并优选 $C_1 \sim C_4$ 烷氧基, 比如甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、2-丁氧基、叔丁氧基、正己氧基和 2-乙基己氧基。烷基也可带有羟基或氨基官能团, 或者也能为一个或多个非相邻的氧原子或亚氨基所隔断。这类基团的例子是 2-羟基乙基、羟基丙基、2-氨基乙基和 5-羟基-3-氧代戊基。芳基比如苯基或萘基, 都各自带有一个或多个取代基。适宜的取代基是卤素如氯, 烷基, 特别是 $C_1 \sim C_4$ 烷基, 烷氧基, 特别是 $C_1 \sim C_4$ 烷氧基, 以及羟基, 也可能是其乙氧化的形式。优选的芳基是苯基、邻-、间-或对-甲苯基, 对-氯苯基, 对-叔丁苯基, 以及对-羟基苯基, 也可能是其乙氧化的形式(乙氧化度(EO度)为 1~50)。亚烷基优选 1,2-亚乙基或 1,2-或 1,3-亚丙基, 各自带或不带取代基和/或参与构成碳环或杂环。亚芳基包括, 特别是邻-亚苯基、邻, 邻-二亚苯基和(邻, 邻-二亚苯基)甲烷。

配位体 PR_3 的例子是三苯基膦、三异丙基膦、三-正丁基膦、三-正辛基膦、三环己基膦、三甲氧苄基膦、三(对-甲苯基)膦、亚磷酸三乙

基酯和亚磷酸三-正丁酯。

进一步适宜的氢化反应催化剂是如下结构式的铑磷配合物



其中

X 是卤素, 优选氯或溴, 羧酸阴离子、乙酰丙酮化物、芳基或烷基磺酸盐、氢化物或二苯基三连氮阴离子,

L^3 、 L^4 及 L^5 独立为 CO、烯烃基、环烯烃基、二苯基膦基、苄腈基、 PR_3 或 $\text{R}_2\text{P-A-PR}_2$,

m 是 1 或 2, 而 n 是 0、1 或 2,

前提是 L^3 、 L^4 和 L^5 中至少有一个是结构式 PR_3 或 $\text{R}_2\text{P-A-PR}_2$ 的上述含磷配位体之一。

X 优选氢化物、氯化物、溴化物、乙酸盐、甲苯磺酸盐、乙酰丙酮化物或二苯基三连氮阴离子, 特别是氢化物、氯化物或乙酸盐。

钌或铑的适宜磷配合物例是碳酰氯氢化双(三环己基膦)钌(II)、碳酰氯氢化双(三异丙基膦)钌(II)、碳酰氯氢化双(三苯基膦)钌(II)、碳酰氯苯乙烯基双(三环己基膦)钌(II)、碳酰氯苯乙烯基双(三异丙基膦)钌(II)、碳酰氯苯甲酸基双(三苯基膦)钌(II)、二氯三(三苯基膦)钌(II)、双(三苯基膦)钌(II)二碳酰氯、乙酸基氢化三(三苯基膦)钌(II)、氯化三(三苯基膦)铑(I)、氢化四(三苯基膦)铑(I)、氢化三(二苯基膦基)铑(I)。

通过添加能在磷和过渡金属之间至少形成一个配位键的含磷化合物, 基本上就能提高钌和铑上述盐及配合物的氢化反应活性。含磷化合物的适宜例是结构式 PR_3 或 $\text{R}_2\text{P-A-PR}_2$ 的上述化合物, 还有三氯化膦、二苯基膦等。也可将这类化合物加以改变, 附带上有利于同金属原子配位的进一步的原子或基团如氨基或亚氨基, 例子是噁唑啉和咪唑啉基。这类含磷化合物的活性作用可能得益于其加快了从每个所用的钌或铑前体形成活性氢化种的速度。优选的含磷化合物是结构式 PR_3 或 $\text{R}_2\text{P-A-PR}_2$ 的上述化合物。

在一个本发明优选的实施方案中，所用的氢化反应催化剂是钨的盐和/或配合物。优选与上述含磷化合物共用，特别是结构式 PR_3 和/或 $R_2P-A-PR_2$ 的化合物。此时，含磷化合物特别选择自三异丙基磷、三-正丁基磷、三-正辛基磷、三环己基磷、三苯基磷、三(甲氧苄基)磷和三(对-甲苯基)磷。

在本工艺一个特定的实施方案中，采用了一种催化剂体系，其包含有至少一个的上述钨戊二酮化物，特别是三-2,4-戊二酮化钨(III)，以及至少一个的结构式 PR_3 和/或 $R_2P-A-PR_2$ 化合物，特别是三异丙基磷、三-正丁基磷、三环己基磷和/或三苯基磷。

含磷化合物与金属原子的摩尔比一般为 1:2 ~ 40:1，优选 1:1 ~ 20:1 和，在钨戊二酮化物与含磷化合物共用的情况下是 1:2 ~ 20:1，优选 2:1 ~ 10:1。在配送到氢化反应之前优选制备这类催化剂体系，比如在适当的溶剂中以及，如果需要的话，在比如 1 ~ 20bar 的氢气压力下，将组份混合在一起，需或无需加热到 50 ~ 150°C。适宜的溶剂例是芳香烃如苯、甲苯、二甲苯、氯苯、苯甲醚、异丙苯，醚如乙醚、四氢呋喃、二噁烷，酰胺如二甲基甲酰胺、N-甲基吡咯烷酮，二甲基亚砷，醇如甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、叔丁醇，或者酮如丙酮和甲乙酮。

适于本发明氢化反应工艺的待处理物基本上是带有烯型不饱和双键的所有聚合物水分散体。包括经单体水乳液的自由基聚合反应制备的分散体（初级分散体），还有经其它途径制备出聚合物并随后转变成水分散体的形式（二次分散体）。聚合物分散体一词基本上也包括微胶囊分散体。

含有烯型不饱和双键的适宜聚合物 P 是共轭二烯的均或共聚物，一般由 10 ~ 100wt% 的作为单体 (a) 的至少一个共轭二烯构成。二烯单体 (a) 的适宜例包括丁二烯、异戊二烯、氯丁二烯、1-甲基丁二烯、2,3-二甲基丁二烯、2-(三- $C_1 \sim C_4$ -烷基)甲硅烷基丁二烯如 2-三乙基甲硅烷基-1,3-丁二烯及其混合物。优选的单体 (a) 是丁二烯和异戊二烯，特别是丁二烯。

在一个优选的实施方案中, 利用本发明工艺来氢化聚合物 P, 其来自于至少一个作为单体(a)的共轭二烯以及至少一个能与二烯共聚的进一步单体(b)。这类共聚物一般由 10~99wt%, 特别是 20~95wt%的单体(a)以及 1~90wt%, 特别是 5~80wt%的单体(b)构成。

单体(b)的适宜例是烯烃如乙烯、丙烯, 乙烯基芳香族单体如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、邻-氯苯乙烯或乙烯基甲苯, 脂肪或支化 $C_1 \sim C_{18}$ 一元羧酸的乙烯酯如醋酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、2-乙基己酸、癸酸、月桂酸和硬脂酸的乙烯酯, 优选 $C_3 \sim C_6$ 的烯型不饱和一元或二元羧酸, 特别是比如丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、富马酸和衣康酸与一般为 $C_1 \sim C_{12}$ -, 优选 $C_1 \sim C_8$ -及, 特别是 $C_1 \sim C_4$ 链烷醇如甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、1-丁醇、2-丁醇、异丁醇、叔丁醇、正己醇、2-乙基己醇或 $C_5 \sim C_{10}$ -环烷醇如环戊醇和环己醇的酯, 而在其中特别优选丙烯酸和/或甲基丙烯酸酯, 例子是甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸 2-乙基己酯和丙烯酸叔丁酯。进一步适宜的单体(b)是烯型不饱和腈如丙烯腈或甲基丙烯腈; 优选的单体(b)是苯乙烯、 α -甲基苯乙烯和丙烯腈。

单体(c)也包括带有至少两个非共扼烯型不饱和键的单体(c'')—例如二元醇与烯型不饱和一元羧酸的二酯。例子如亚烷基二醇二丙烯酸酯和二甲基丙烯酸酯, 比如二(甲基)丙烯酸乙二醇酯、二(甲基)丙烯酸 1,3-丁二醇酯、二(甲基)丙烯酸 1,4-丁二醇酯、二(甲基)丙烯酸丙二醇酯, 还有二乙烯基苯、甲基丙烯酸乙烯酯、丙烯酸乙烯酯、甲基丙烯酸烯丙酯、丙烯酸烯丙酯、马来酸二烯丙酯、富马酸二烯丙酯、邻苯二甲酸二烯丙酯、亚甲基双丙烯酸酰胺、丙烯酸和甲基丙烯酸环戊二烯酯、丙烯酸和甲基丙烯酸三环癸烯酯、N,N'-二乙烯基咪唑啉-2-酮及氰尿酸三烯丙酯。这类单体的用量为, 如果需要的话, 0.01~10wt%, 基于单体(a)+(b)+(c)的总量。

本发明工艺的优势之处特别明显地表现在, 其氢化的是包含共聚的单体(b)和/或(c)的聚合物分散体, 其带有一般容易氢化的官能团。这类单体包括, 特别是带有羰基、腈基和/或芳基如苯基, 可是取代或未经取代的单体。

本发明工艺优选的实施方案涉及聚合物分散体的氢化, 其聚合物 P 基本上来自于丁二烯和/或异戊二烯, 特别是仅以丁二烯作为单体(a), 并以苯乙烯、丙烯腈、甲基丙烯腈、异丁烯和/或(甲基)丙烯酸烷酯作为单体(b)。

优选的(a)/(b)单体配对是丁二烯和/或异戊二烯与苯乙烯和/或 α -甲基苯乙烯, 丁二烯与丙烯腈和/或甲基丙烯腈, 丁二烯和异戊二烯与丙烯腈和/或甲基丙烯腈, 丁二烯与丙烯腈和苯乙烯; 丁二烯与异丁烯; 及丁二烯与(甲基)丙烯酸烷酯。

本发明一个特定的实施方案涉及聚合物分散体的氢化, 其聚合物 P 基本上来自于

- 20~95wt%选自丁二烯和异戊二烯的单体(a), 以及
 - 5~80wt%选自苯乙烯、 α -甲基苯乙烯和丙烯腈的单体(b),
- 单体(a)和(b)的百分数加在一起是 100wt%。此类聚合物也可含有上述量的共聚形式的改性单体(c), 其量优选最多为 10wt%, 基于单体(a)、(b)和(c)的总量。优选的单体(c)是丙烯酸、甲基丙烯酸和衣康酸, 丙

烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N-羟甲基丙烯酰胺和/或 N-羟甲基甲基丙烯酰胺。

对熟练的技术人员而言，此类聚合物 P 的制备方法是已知的，并且基本上可在溶液、本体、悬浮体或乳液中经阴离子、自由基或 Zieler-Natta 聚合反应得以实现。有赖于反应的类型，共轭二烯发生 1,4-和/或 1,2-聚合。对本发明的氢化工艺而言，优选采用上述单体 (a) 和，如果采用的话，(b) 和/或 (c) 经自由基水乳液聚合反应（包括微和超微乳液聚合反应）制备的聚合物。这些方法是熟练技术人员所熟知的而且在文献中都有详述，比如参见 Ulmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Ed., Vol. A21., pp. 373-393. 此类聚合物一般在自由基引发剂和，如果需要的话，表面活性物质如乳化剂以及保护胶的存在下进行制备（比如参见 Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Vol. XIV/1, Makromolekulare Stoffe, [Macromolecular Substances], Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart 1961, pp. 192-208）。

适宜的自由基聚合引发剂包括有机过氧化物如叔丁基过氧化氢、苯甲酰过氧化氢、过氧化二异丙苯甲酰，无机过氧化物如过氧化氢，过一硫酸和过二硫酸盐，特别是过氧化二硫酸（过硫酸）铵和/或碱金属盐，以及偶氮化合物，特别优选过硫酸盐。也优选由至少一种有机还原剂和至少一种过氧化物和/或氢过氧化物构成的复合体系，比如叔丁基过氧化氢与羟基甲烷亚硫酸钠，或者是过氧化氢与抗坏血酸（作为无电解质氧化还原引发剂体系），以及进一步包含少量金属化合物的复合体系，金属化合物可溶于聚合反应介质且此金属组份能以多个价态存在，比如抗坏血酸/硫酸亚铁(II)/过氧化氢，也常以羟基甲烷亚硫酸钠、亚硫酸钠、亚硫酸氢钠来代替抗坏血酸并以叔丁基过氧化氢、碱金属过硫酸盐和/或过硫酸铵代替过氧化氢。除了水溶性亚铁(II)盐之外，Fe/V 的水溶性复合盐也可采用。

这些聚合反应引发剂用的都是常量，量比如为 0.01 ~ 5，优选 0.1 ~ 2.0wt%，基于待聚合的单体。

如果需要的话, 单体混合物可在常用的调节剂如硫醇, 例子是叔十二烷基硫醇的存在下进行聚合。那么这些添加剂的用量为 0.01 ~ 5wt%, 基于混合物的总量。

对所用的乳化剂并没有特别的限制。优选中性乳化剂如乙氧化的单、二和三烷基酚 (EO 度: 3 ~ 50, 烷基: $C_4 \sim C_9$) 或乙氧化的脂肪醇 (EO 度: 3 ~ 50, 烷基: $C_8 \sim C_{36}$) 和/或阴离子乳化剂, 比如脂肪酸 (烷基: $C_{12} \sim C_{24}$)、烷基硫酸 (烷基: $C_8 \sim C_{22}$)、乙氧化链烷醇 (EO 度: 4 ~ 30, 烷基: $C_8 \sim C_{22}$) 和乙氧化烷基酚 (EO 度: 3 ~ 50, 烷基: $C_4 \sim C_{10}$) 硫酸单酯、烷基磺酸 (烷基: $C_8 \sim C_{22}$) 和烷基芳磺酸 (烷基: $C_4 \sim C_{18}$) 的碱金属和铵盐。进一步适宜的阴离子乳化剂是, 双(苯磺酸)醚单或二 $C_4 \sim C_{24}$ -烷基衍生物的碱金属或铵盐, 比如包含 50 ~ 80% 单烷基化产物的工业级混合物。此类乳化剂可参见 US-A 4, 269, 749; 工业级混合物比如以商标 Dowfax® 2A1 (Dow Chemical) 有售。

特别优选烷基芳磺酸、烷基磺酸 (比如磺化的 $C_{12} \sim C_{18}$ 链烷烃; Bayer AG 制 Emulgator K30)、烷基硫酸 (比如十二烷基磺酸钠, Henkel 制 Texapon® K12) 和乙氧化链烷醇硫酸单酯 (比如 EO 链节为 2 ~ 3 的乙氧化十二醇的硫酸酯; Henkel KGaA 制 Texapon® NSO) 的碱金属和/或铵盐, 特别是钠盐。进一步适宜的乳化剂是脂肪酸 ($C_{12} \sim C_{23}$ 烷基) 的钠或钾盐, 比如油酸钾。进一步适宜的乳化剂参见 Houben-Weyl, loc. cit., pp. 192-208。但也可采用常见的保护胶来代替或与乳化剂混合, 比如聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮或带有短疏水段的两亲性嵌段共聚物, 以增进稳定。乳化剂的用量一般不超过 5wt%, 基于待聚合的单体。

借整批初始物料 (批量) 法进行自由基聚合反应, 但考虑到加料方法, 优选特别是按工业化规模操作之。在此后一种方法中, 随着聚合反应容器中已有单体的聚合, 向聚合反应容器中添加大部分的 (一般为 50 ~ 100wt%) 待聚合单体。本文中, 自由基引发剂体系可完全包括在向聚合反应容器的初始加料中或者是以自由基水乳液聚合反应过程中消耗的速率向聚合反应中连续或分阶段添加。众所周知的是, 在每种特定情况下这都有赖于引发剂体系的化学本质以及聚合反应温度。

引发剂体系优选以其消耗的速率补充到聚合反应区域中去。

聚合反应优选在作聚合种子（种子胶乳）的聚合物水分散体的存在下进行。这种方法是熟练技术人员基本上已知的并且可参见 DE-A 42 13 967、DE-A 42 13 96、EP-A 567 811、EP-A 567 812 或 EP-A 567 819，这里就其完全引用以作参考。有赖于所需的特性，种子包括在初始物料中或在聚合反应过程中连续或分阶段地进行添加基本上都是可能的。聚合反应优选用初始加入的种子进行。种子聚合物的量优选 0.05 ~ 5wt%，更优选 0.1 ~ 2wt%，特别是 0.2 ~ 1wt%，基于单体 a) ~ d)。所用种子乳液其聚合物粒子的重均直径优选 10 ~ 100nm，更优选 20 ~ 60nm，特别是约 30nm。优选采用聚苯乙烯种子。

聚合反应优选在高于大气压力下进行。聚合反应时间宽范围可调，一般为 1 ~ 15h，优选 3 ~ 10h。聚合反应温度也是宽范围可调的，并有赖于所用的引发剂，约为 0 ~ 110°C。

按此方式制备的聚合物分散体其固含量一般最高为 75wt%。于聚合物分散体特别关键的固含量是 40 ~ 70wt%。对本发明氢化工艺的应用而言，也可采用这些固含量的分散体。但在某些情况下，不得不事先将分散体稀释到适当的固含量。所用分散体的固含量优选 10 ~ 60wt%，特别是 20 ~ 50wt%，基于分散体的总重。

聚合物分散体中一般留存的表面活性物质以及所用的进一步物质，比如乳液聚合反应中常见的聚合反应助剂，不会有损本发明的氢化工艺。但是，最好在氢化前对聚合物分散体进行化学或物理除臭。以蒸汽汽提残留单体的物理除臭法，比如在 EP-A 584 458 已知。EP-A 327 006 中又提到普通蒸馏方法的用途。优选在主聚合反应之后经后聚合反应进行化学除臭。这类处理法比如在 DE-A 383 4734、EP-A 379 892、EP-A 327 006、DE-A 44 19 518、DE-A 44 35 422 和 DE-A 44 35 423 中有述。

本发明的氢化反应一般按此方式进行，即上述催化剂或催化剂前体之一，如果需要的话，搭配一种或多种共配位体如上述的含磷化合物，直接或者是溶于有机溶剂，而添加到聚合物分散体中去。如果需要的

话，以水或水/乳化剂混合物或者是可与水混溶的有机溶剂稀释分散体，将其调整到适当的固含量。然后调整至所需的氢气压力并将批料加热到适当的反应温度。本文中一种可能的路线比如是，首先，在催化剂添加到分散体之后，调整较低的氢气过压力，然后将反应批料加热到所需的反应温度并随后调至反应所需的氢气过压力。事先比如以惰性气体如氮气冲洗反应容器，是最好不过的。

适宜的稀释溶剂包括，特别是上述的 $C_1 \sim C_4$ 链烷醇，酮如丙酮和甲乙酮，环醚如四氢呋喃或二噁烷，或者是酰胺如 N,N-二甲基二甲酰或 N-甲基吡咯烷酮。但是，待氢化聚合物分散体的溶剂含量，一般不要超过 20wt%，基于分散体的总重。必要时，优选仅以水或水/乳化剂混合物来稀释聚合物水分散体。

但在许多情况下发现—尤其是用到共配位体时，比如上述的含磷化合物—最好不过的是，所需的钨和/或铈化合物与共配位体（见上）在适当的溶剂混合并将得到的溶液或悬浮体添加到聚合物分散体中去。如果需要的话，在添加至聚合物分散体之前，此溶液或悬浮体在 1~20bar 的压力下和 50~150°C 与氢气或其它还原剂如氢气发生反应，在此反应过程中会形成催化活性种。活化也能在原位发生，换句话说就是在聚合物分散体中。

氢化反应一般也在氢气分压为 0.5~600bar，优选 50~400bar 并特别 100~300bar 的情况下进行。反应温度一般为 20~250°C，优选 50~200°C，特别是 100~180°C。有赖于催化剂体系的类型和所需的转化率，催化剂的用量为 1~1000ppm 钨和/或铈，基于待氢化聚合物分散体的总重，优选 5~500ppm。反应时间一般为 1~30h，优选 2~25h，特别是 3~20h。

有赖于氢化聚合物所需的特性，反应可行进至一定的转化度，可通过选择反应参数，比如氢气压力、温度、所用催化剂体系的类型和量，按常法调整之。比如可借 IR 光谱，经由监测烯型不饱和双键在 900~1000 cm^{-1} 范围内的典型谱带，来测定转化度。

本发明工艺所氢化的聚合物分散体与众不同之处在于，聚合物 P 所

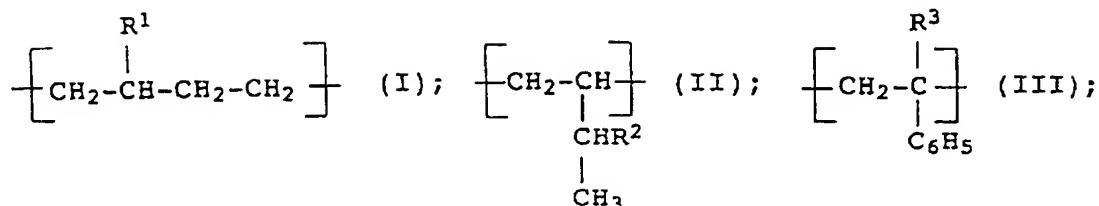
含的烯型双键已被选择性氢化了，甚至是在其它氢化活性双键如芳香族 C-C 双键、羰基、腈基等存在的情况下。

因此，得到的聚合物分散体是新型的，并且也是本发明的主题。由其而来的聚合物，可按已知的方法从分散体（见下）制得并也是本发明的主题，其引人注意之处在于，对环境的影响如光、氧和/或高温的稳定性较高——同非氢化基本分散体相比有显著的提高。这预示着本发明的聚合物可用于室外用途，比如作为乳胶漆和其它涂料组合物的粘合剂以及作为织物、皮革和纸张的整理剂。

本发明一个特别优选的实施方案涉及苯乙烯-丁二烯聚合物水分散体的氢化。优选经自由基乳液聚合反应制备包含有共聚形式的丁二烯和苯乙烯的聚合物分散体并且其是重要的工业产品。它在许多方面都不逊于苯乙烯/丙烯酸丁酯基的聚合物，共聚的丁二烯代替了丙烯酸丁酯的“增软”角色。虽然丁二烯相比丙烯酸丁酯而言其成本优势较大，这是因为前者可直接从蒸汽裂解设备的 C₄ 馏份中分离出来而后者从蒸汽裂解设备产物开始不得不至少经过两个步骤才能制得，但另一方面，含丁二烯聚合物受到上述有关气候稳定性的缺点的拖累，所以直到目前其可能的应用领域还不得不大打折扣。

就上述丁二烯/苯乙烯基聚合物的情况而言，本发明的氢化工艺令人惊奇地产生出聚合物 P'，从力学性能角度来讲其至少相当于，如果不优于的话，非氢化聚合物并且对环境条件的敏感性明显较低。氢化聚合物分散体及其中所含的聚合物 P' 是新型的并也是本发明的主题。可按已知的方法从水分散体中除去水和任何所含的溶剂而获得聚合物 P'，比如借沉淀和过滤或者是经干燥如喷雾干燥或冷冻干燥，或利用蒸发挤出机。

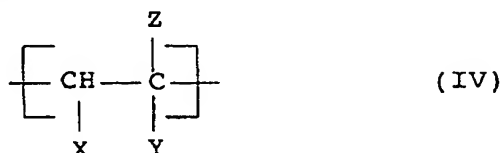
由基于苯乙烯和/或 α -甲基苯乙烯为单体 (a) 而丁二烯和/或异戊二烯为单体 (b) 的起始聚合物 P 而来的并按本发明氢化的聚合物 P'，主要由结构单元 I、II 和 III 构成



其中 R^1 、 R^2 和 R^3 独立为氢或甲基。

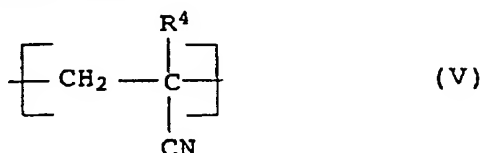
R^1 和 R^2 优选氢。这类聚合物 P' 一般含有 55~98mol% 的结构单元 I 和 II 以及 2~45mol% 的结构单元 III，每种情况都基于结构单元 I、II 和 III 的总摩尔数。

此类聚合物 P' 可再包括结构单元 IV



其中 X 选择自氢、 COOH 和 $\text{CH}_2\text{-COOH}$ ，Y 是 COOH 、 CONH_2 、 $\text{CONH-CH}_2\text{OH}$ ，而 Z 为氢、 CH_3 以及如果 $\text{X}=\text{H}$ 则也可能是 CH_2COOH 。除此之外，如果 $\text{Z}=\text{H}$ 或甲基，那 X 和 Y 也可能是 $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{C}(\text{O})-$ 和 $\text{C}(\text{O})-\text{N}(\text{R})-\text{C}(\text{O})$ 基团，其中 R 是氢、 $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ -烷基或芳基。结构单元 IV 来自于起始分散体聚合物 P 中的改性单体 (c)。结构单元 IV 的摩尔百分数优选为 0.05~10mol%，基于结构单元 I、II 和 III 的总摩尔数。

聚合物 P' 也可带有结构单元 V



其中 R^4 是氢或甲基，优选氢。结构单元 V 来自于起始分散体聚合物 P 中的共聚丙烯腈或甲基丙烯腈。结构单元 V 的百分数最大为 40mol%，基于结构单元 I、II 和 III 的总摩尔数，比如是 0.5~35mol%。

氢化聚合物 P' 的瞩目之处在于，对环境影响的高耐力；比如不太容易泛黄和变脆。除此之外，同非氢化聚合物 P 相比，聚合物 P' 表现出改进的撕裂强度和提高的断裂伸长率。氢化过程中看不到由交联引起的所不希望的分子量增加，并且这类聚合物中的苯基也未被氢化。

聚合物 P' 及其分散体比如可用作密封或涂料组合物的粘合剂；比

如在乳胶漆、在聚合物改性的油灰中，尤其是室外用途，并且还能用作压敏胶以及在模塑混合物中作为弹性组份。

实施例

I. 起始分散体 D1 和 D2

分散体 D1: 包含有 28kg 丁二烯、9.2kg 苯乙烯以及 8.0kg 油酸钾在 45kg 水中的溶液（浓度为 17.4wt%）的单体乳液在 10°C 以 38.4g 二异丙基苯甲酰基过氧化氢和 37g 十二硫醇聚合至转化率为 80%。最后以化学和物理联用的除臭方法将单体的残留含量降低到丁二烯 <10ppm 而苯乙烯为 400ppm（气相色谱法测试乳清）。

分散体 D2: 聚合反应容器中进料 5kg 水和种子乳液（聚苯乙烯种子，30nm）并将此初始物料加热至 75°C。添加 6g 过硫酸钠和 5wt% 的单体乳液。然后保持温度不变，在 3h 内计量添加 2280g 浓度为 5wt% 的过硫酸钠水溶液以及单体乳液的余下部分，二者同时开始并分开进料，且在添加过程中压力不超过 6bar。然后保持温度不变，聚合反应继续进行 1h。最后借化学和物理联用的除臭方法将单体的残留含量值降至 <10ppm。

单体乳液的构成

14,250g 丁二烯和苯乙烯的单体混合物，重量比为 1:2.1,

750g 丙烯酸,

105g Texapon®NSO (Henkel KGaA) 以及

7400g 水。

II. 氢化分散体（实施例 1-6）

a) 制备催化剂溶液

在氢气下向容积为 0.3l 的高压釜中进料 100g 甲苯、5.0g 三-2,4-戊二酮化钨(III)和 10.15g 三-正丁基膦。然后在室温下对高压釜施以 5bar 的氢气压力，将釜料加热到 100°C 并且氢气压力升至 10bar。保持此氢气压力和温度 2h 后，冷却反应混合物并转移到惰性的贮存罐中。

11-05-01

实施例 2:

实施例 3:

实施例 4:

实施例 5:

实施例 6:

16

11-05-11

	Ru ¹⁾	T _g ²⁾	I/I ₀ ³⁾	
	[ppm]	[°C]	960cm ⁻¹	910cm ⁻¹
D1	0	-55	1.00	1.00
实施例 1*	500	-46	1.00	0.46
实施例 2*	200	-47	0.95	0.05
实施例 3*	200	未测定	<0.05	<0.05
实施例 4*	50	-54	<0.85	<0.60
D2	0	32	1.00	1.00
实施例 5*	10	32	<0.05	<0.05
实施例 6*	5	32	0.15	<0.05

* 本发明

1) 钎的用量基于所用分散体的总量。

2) 以 DSC (差示扫描量热仪) 测定并根据 ASTM D 3418-82 按中点法取值。

3) 氢化样品 (I) 与非氢化样品 (I_0) 的 IR 谱带标定强度之比。960 cm^{-1} 处的 IR 谱带来自 1,4-键合丁二烯单元的双键而 910 cm^{-1} 处的谱带则来自 1,2-键合丁二烯单元的双键。通过积分各个谱带来标定强度, 并且得到的峰面积与谱带 699 cm^{-1} 处 (苯乙烯单元) 的峰面积进行比较。

III. 应用性能测试

来自 I 的分散体 D1 和来自实施例 1 的分散体以常法浇铸成膜并干燥。从干膜制备试样, 长 20mm 和宽 4mm。样品的厚度约为 500~600 μm 。

此法制备的样品以常用的拉力机按照 DIN 53455-3 进行应力/应变试验。牵引速率 100mm/min 而样品温度为 23°C。结果汇总于表 2。

100-435011-100

	Ru ¹⁾ [ppm]	撕裂强度 ²⁾ [N/mm ²]	断裂伸长率 ²⁾ [%]
分散体 D1	0	1.14	315
实施例 1 ³⁾	500	3.90	1646

1) 见表 1

2) 按 DIN 53455 测试聚合物膜

3) 本发明